

1) Publication number: JP S49-11371

Application Publication Date: 16.03.1974

Application Number: S45-92759

Filing Date: 23.10.1970

Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

Inventor: WADA masahiro et al.

Title of the invention:

A method for preparing unsaturated carboxylic acid

Abstract:

The present invention relates to a method for preparing unsaturated carboxylic acid by supplying an unsaturated aldehyde having a carbon of 3 or more and oxygen-containing gas of the molecular state of atmosphere, and by the vapor-phase catalytic oxidation reaction, and more particularly to a method for obtaining acrylic acid by the vapor-phase catalytic oxidation reaction of an acrolein or methacrolein.

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 07 c 57/02

16 B 631.1

C 07 c 51/26

13(9) G 112

B 01 j 11/32

13(9) G 113

B 01 j 11/46

13(9) G 111

13(9) G 1

13(9) G 02

特 許 公 報

昭49-11371

⑨ 公告 昭和49年(1974)3月16日

発明の数 1

(全6頁)

I

2

④ 不飽和カルボン酸の製造法

① 特 願 昭45-92759

② 出 願 昭45(1970)10月23日

③ 発 明 者 和田正大

西宮市松が丘町12の3

同 柳沢勲

池田市八王寺1の8の2の405

同 二宮道和

神戸市東灘区御影町郡家字上山田
90の14

同 大原隆

西宮市仁川町2の8の33

④ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5の1

⑤ 代 理 人 平井満夫

発明の詳細な説明

本発明は、炭素数3以上の不飽和アルデヒドを空気または分子状酸素含有ガスと共に、触媒上で接触気相酸化せしめて対応する不飽和カルボン酸を製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは、アクロレインあるいはメタアクロレインを接触気相酸化して、それぞれアクリル酸をえる方法に関するものである。

一般に、不飽和アルデヒド類を接触気相酸化して相当する不飽和カルボン酸を工業的に製造する場合、不飽和アルデヒド類の反応率が高く、かつ目的とする不飽和カルボン酸への選択率が高い触媒を用いることは極めて重要であり、また用いる触媒は工業的に容易に製造されかつ長期間にわたって安定性を有することが要求される。

従来よりアクロレインあるいはメタアクロレインを接触気相酸化して、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を製造するに際して用いられる触媒として、例えば特公昭41-1775号明細書では、モリブデン、バナジウムからなる触媒がまた特公

昭44-26287号明細書では、モリブデン、バナジウム、アルミニウム、銅などからなる触媒などが知られている。しかしながら前者の触媒を用いる場合、その公報明細書の説明によればアクリル酸の最高単流収率は76.4%に止まり工業的には未だ不十分の域を出ていない。また後者の場合、その公報明細書によれば担体にアルミニウムスポンジを使用し、かつ実際の反応温度より高い温度で、反応ガスによる特殊な前処理をほどこし、触媒を強度の環元状態(酸素不足の状態)において後にはじめて、空間速度500~1000 hr⁻¹反応を行いアクリル酸収率97~97.5%がえられているが、この触媒は空間速度が2000 hr⁻¹に高くなると89.5%と大幅に低下する欠点を有する。また、かかる特殊な前処理は工業的にも多くの困難をとまなうことをまねがれないことも明らかである。

そして、このアルミニウムスポンジを用いた触媒としては、上記のほか、特公昭41-6262号明細書に示される、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、無水リン酸系や、特公昭44-11647号明細書に示されるモリブデンとバナジウムの酸化物による混合錯化合物、またはモリブデンとバナジウムとチタニウムの酸化物による混合錯化合物系などが知られているが、いずれもアルミニウムスポンジという、そのものの物理的性質以外に金属アルミニウムの持つ化学的性質(アルミニウム成分の溶出などによる触媒金属成分の環元作用)を利用した特殊な担体と触媒成分との組合せになるものであり、その工業的な使用に際して種々の困難をとまなうことが指摘されるところである。

本発明者らは、アクロレインあるいはメタアクロレインの接触気相酸化により、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を工業的に高純度かつ高空間速度でなお高収率をもたらす触媒をえるために触媒組成および担体について鋭意研究を重ねた結果、

3

モリブデン、バナジウム、銅に、クロムおよび／またはタングステンを加えた金属組成からなる触媒酸化物を不活性な基材からなり、その物性が特定範囲内にある担体に担持せしめた触媒を上記反応に使用することにより、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を非常に高い単流収率でえられることを見出し、工業的にも極めて有利な本発明方法に到達したのである。

すなわち、本発明にかかる触媒酸化物の構成金属元素およびその原子比は、モリブデンを12とすれば、 $MO:V:Cu:Cr:W=12:2\sim14:1\sim6:0\sim4:0\sim12$ （ただし、 $Cr+W$ はゼロでない）で表わされるものである。ここで触媒酸化物中の酸素は触媒焼成中にそれぞれの金属原子と金属酸化物を形成し、調製する触媒の原子比により定まるものであり、特定の環元状態であることはまったく必要ない。

また、本発明において使用される担体物質は不活性多孔質に造粒できるものであれば、その基材にはなんら制限なく、例えば、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、ジルコニア、酸化チタンなどの1種または1種以上の混合物が使用可能であり、具有すべき物性として表面積 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、気孔率30～65%でかつ、細孔分布は50～1500ミクロンの孔径が90%以上を占める担体に限定される。

本発明にかかる触媒の製造の例をあげれば、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムおよびメタバナジン酸アンモニウムの混合水溶液に、重クロム酸アンモニウム、硝酸銅の各水溶液を加え、次に上記混合水溶液に所定の担体物質を加え、加熱蒸発乾固担着せしめた後、350～600℃で焼成するものである。なお、上記の金属化合物は、必ずしもアンモニウム塩、硝酸塩などに限らず焼成後におのおの金属酸化物*

4

を形成するものであればいかなる金属化合物の使用も可能である。

かくしてえられた触媒を用いて200～350℃の温度および常圧～10気圧の圧力下で、1～10容量%のアクロレインあるいはメタアクロレイン、5～15容量%の酸素、20～60容量%の水蒸気および20～50容量%の不活性ガスからなる混合ガスを空間速度500～5000 hr^{-1} で反応せしめる。

なお、上記混合ガスとしては、プロピレンを接触気相酸化したときにえられる生成ガスをそのまま、あるいはさらに空気または酸素を補給して使用することも可能である。該生成ガスは通常酸素、窒素、水蒸気およびアクロレインのほかにアクリル酸、未反応プロピレン、プロパン、アセトアルデヒド、酢酸などを微量含有しているが、後述の実施例10に示されるようになんらの支障をも生ずることがない。

後述の実施例にも見るように、本発明方法による不飽和カルボン酸の単流収率が空間速度を下げることなく非常に高く維持できるのは、触媒物質中の銅、クロム、タングステンの酸化物もしくは複合酸化物が、モリブデン-バナジウム系と結合し、触媒の酸化活性を調製しているのに加え、担体による多孔性やその他の物性がさらにその性能の制御に役立っているためと考えられる。

すなわち、本発明は後述の比較例にも示すように、本発明にかかる触媒における触媒酸化物と担体との組合せの効果がすぐれて大きいこと、またその調製方法の容易なこととにより、工業的にきわめて有利に不飽和アルデヒドから相当する不飽和カルボン酸が製造されることを明らかにするものである。

なお、本明細書における反応率、選択率および単流収率は次のように定義する。

$$\text{反応率}(\%) = \frac{\text{反応した不飽和アルデヒドのモル数}}{\text{供給した不飽和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率}(\%) = \frac{\text{生成した不飽和カルボン酸のモル数}}{\text{反応した不飽和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

$$\text{単流収率}(\%) = \frac{\text{生成した不飽和カルボン酸のモル数}}{\text{供給した不飽和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

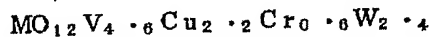
5

6

以下に実施例、比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しない限り実施例に限定されるものでないことはもちろんである。

実施例 1

水5000mlを加熱攪拌しつつ、その中にパラタングステン酸アンモニウム104g、メタパナジン酸アンモニウム86g、モリブデン酸アンモニウム338g、重クロム酸アンモニウム12gをそれぞれ混入溶解し、別に硝酸銅86gを300mlの水に溶解させた水溶液を作成し両溶液を混合した。かくしてえられた混合溶液を温浴上の微製蒸発器に入れ担体基材がα-アルミナからなり、表面積1㎡/g以下、気孔率42%、細孔分布75~250ミクロンが92%の直径3~5mmの粒状担体1000mlを加え、攪拌しつつ蒸発乾固して担体に付着せしめたのち、400℃で5時間焼成して触媒を調製した。この触媒の金属組成は、



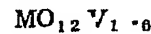
20

であつた。こうしてえられた触媒1000mlを直径25mmのステンレス製U字管内に充填し、220~260℃に加熱した溶融硝酸塩浴中に浸

※し、該管内に容量でアクロレイン4%、空気55%、水蒸気41%からなる組成の混合ガスを導入し、空間速度1000~3000hr⁻¹で反応せしめた。結果は第1表のとおりであつた。

比較例 1

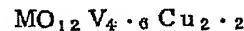
実施例1において、パラタングステン酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム、硝酸銅の量をそれぞれゼロとし、その他の条件を同じくすると、



なる金属組成の触媒がえられた。この触媒を用いて反応条件を実施例1の通り行つたところ第1表に示すような結果をえた。

比較例 2

実施例1において、パラタングステン酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウムの量をゼロとし、その他の条件を同じくすると、



なる金属組成の触媒がえられた。この触媒を用いて、反応条件を実施例1の通り行つたところ第1表に示すような結果をえた。

第 1 表

| | 触 媒 組 成 原 子 比 | | | | | 反応温度 ℃ | 空間速度 hr ⁻¹ | アクロレイン 転 化 率 モル% | アクリル酸 選 択 率 モル% | アクリル酸 単流収率 モル% |
|----------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|--------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| | MO | V | Cu | Cr | W | | | | | |
| 実施例 1 | 12 | 4.6 | 2.2 | 0.6 | 2.4 | 220 | 1000 | 100 | 98.0 | 98.0 |
| | | | | | | 240 | 2000 | 99.5 | 98.0 | 97.5 |
| | | | | | | 260 | 3000 | 99.0 | 98.2 | 97.2 |
| 比較例 1 | 12 | 4.6 | 0 | 0 | 0 | 220 | 1000 | 49.5 | 40.0 | 19.8 |
| | | | | | | 240 | 2000 | 45.0 | 46.5 | 20.9 |
| | | | | | | 260 | 3000 | 38.0 | 51.0 | 19.4 |
| 比較例 2 | 12 | 4.6 | 2.2 | 0 | 0.1 | 220 | 1000 | 54.6 | 92.0 | 50.2 |
| | | | | | | 240 | 2000 | 46.3 | 93.0 | 43.1 |
| | | | | | | 260 | 3000 | 40.0 | 93.0 | 37.2 |

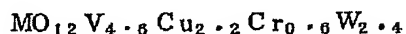
比較例 3

水9000mlを加熱攪拌しつつ、その中にパラ

7

ラタングステン酸アンモニウム1858g、メタバナジン酸アンモニウム1535g、モリブデン酸アンモニウム6040g、重クロム酸アンモニウム213gをそれぞれ混入溶解し、別に硝酸銅1535gを550mlの水に溶解させた水溶液を作成し両溶液を混合した。かくしてえられた混合溶液を蒸気加熱の蒸発器に入れ、これにSiO₂として484gとなるように20重量%のシリカゾルを担体として加え、加熱下に攪拌しつつ蒸発乾固した。

ついで150℃で4時間乾燥したのち、ボールミルで粉砕してこの粉末を直径5mm、長さ5mmの円筒に打錠成形し、400℃で時間焼成して触媒を調製した。この触媒の金属組成は、



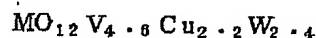
であつた。こうしてえられた触媒を実施例1と同※

8

※様に反応を行つたところ第2表に示すような結果をえた。

比較例 4

比較例3において重クロム酸アンモニウムをゼロとした以外は比較例3と同様にして触媒を調製した。この触媒の金属組成は、



10であつた。こうしてえられた触媒を実施例1と同様に反応を行つたところ第2表に示すような結果をえた。

比較例 5

実施例1において用いる担体を6~9メツシュ15のアルミニウムスポンジ(三津和化学薬品(株)製)にかえて触媒を調製し、実施例1と同様に反応を行つたところ第2表に示すような結果をえた。

第 2 表

| 比較例 | 触 媒 組 成 | 担 体 | 反応温度 ℃ | 空間速度 hr ⁻¹ | アクロレイン 転化率 モル% | アクリル酸 選択率 モル% | アクリル酸 単流収率 モル% |
|-----|--|------------------|-----------|--------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 3 | $\text{MO}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.4}$ | SiO ₂ | 240 | 2000 | 93.0 | 84.0 | 78.1 |
| 4 | $\text{MO}_{12}\text{V}_{6.6}\text{Cu}_{2.2}\text{W}_{2.4}$ | SiO ₂ | 240 | 2000 | 94.5 | 82.0 | 77.5 |
| 5 | $\text{MO}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.2}$ | アルミニウム スポンジ | 240 | 2000 | 67.0 | 90.5 | 60.6 |
| | | | 275 | 2000 | 85.0 | 84.2 | 71.6 |

比較例 6~8

実施例1において用いる担体を種々の担体(基

材および物性)にかえ、その他を同じくしたところ第3表に示すような結果をえた。

第 3 表

| 比較例 | 担 体 | 担 体 物 性 | | | 反応温度 ℃ | 空間速度 hr ⁻¹ | アクロレ イン 転化率 モル% | アクリ ル酸 選択率 モル% | アクリル酸 単流収率 モル% |
|-----|------------------------|-----------------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| | | 表面積 | 気孔率 | 細孔分布 | | | | | |
| 6 | 電融アルミ ナ(α-アル ミナ) | <1 m ² /g | 11% | 20~300 μ | 240 | 2000 | 59.3 | 98.2 | 58.2 |
| | | | | 95% | 300 | 2000 | 76.4 | 81.0 | 61.9 |
| 7 | シリカゲル | 296 m ² /g | 69% | 0.1~0.005 μ 90% | 240 | 2000 | 100 | 22.8 | 22.8 |
| 8 | α-アルミ ナ-シリカ | <1 m ² /g | 45% | 1~10 μ 95% | 240 | 2000 | 98.0 | 78.0 | 76.4 |

※ α-アルミナ：シリカ=1：1（重量比）

実施例 2~4

15%シリカの混合比が3：1である成型担体に代え、

実施例1における担体基材をシリコンカーバイド その他の条件を同じくして反応を行つたところ第
ド、α-アルミナとシリコンカーバイドの混合比 4表に示すような結果をえた。
が1：1である成型担体、およびα-アルミナと

第 4 表

| | 担 体 | 担 体 物 性 | | | 反応 温度 ℃ | 空間速度 hr ⁻¹ | アクロ レイン 転化率 モル% | アクリ ル酸 選択率 モル% | アクリル酸 単流収率 モル% |
|---|---------------------------|---------------------------|-----|-----------------|---------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| | | 表面積 | 気孔率 | 細孔分布 | | | | | |
| 2 | シリコンカーバイ ド | 1 m ² /g 以下 | 55% | 75~500 μ 93% | 230 | 2000 | 99.0 | 98.0 | 97.0 |
| 3 | α-アルミナ※1 シリコンカーバ イド | 1 m ² /g 以下 | 47% | 75~1000 95% | 230 | 2000 | 99.0 | 98.0 | 97.0 |
| 4 | α-アルミナ※2 シリカ | 1 m ² /g 以下 | 40% | 50~1200 95% | 230 | 2000 | 100 | 98.0 | 98.0 |

※1 α-アルミナ：シリコンカーバイド=1：1（重量比）

※2 α-アルミナ：シリカ=3：1（重量比）

実施例 5~9

35 えたものについて、実施例1と同じ反応条件で反

実施例1において、触媒金属元素組成を種々変 応を行つたところ第5表に示すような結果をえた。

第 5 表

| 実施例 | 触 媒 組 成 原 子 比 | | | | | 反応温度 ℃ | 空間速度 hr ⁻¹ | アクロレ イン転化 率 モル% | アクリル酸 選 択 率 モル% | アクリル酸 単流収率 モル% |
|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| | MO | V | Cu | Cr | W | | | | | |
| 5 | 12 | 6 | 2.2 | 0 | 24 | 240 | 2000 | 99.0 | 98.0 | 97.0 |
| 6 | 12 | 4.6 | 2.2 | 0.6 | 4 | 250 | 2000 | 98.0 | 97.5 | 95.6 |
| 7 | 12 | 6 | 2.2 | 1.2 | 0 | 240 | 2000 | 99.5 | 98.0 | 97.5 |
| 8 | 12 | 4.6 | 4.4 | 0.6 | 2.4 | 240 | 2000 | 98.5 | 98.0 | 96.5 |
| 9 | 12 | 8 | 2.2 | 0.8 | 2.0 | 230 | 2000 | 100 | 97.5 | 97.5 |

実施例 10

工業用プロピレン(純度94%以上)をモリブデンピスマス系触媒の存在下に、接触気相酸化してえられた混合ガスを、実施例1と同じ触媒が装入されている反応管に導入し、257℃の温度および3000 hr⁻¹の空間速度で反応を遂行した。

上記混合ガスの組成は、次の通りであつた。

| | |
|------------|----------|
| アクロレイン | 5.01 容量% |
| プロピレン+プロパン | 0.58 " |
| アクリル酸+酢酸 | 0.60 " |
| 窒 素 | 51.0 " |
| 酸 素 | 6.50 " |
| 水蒸気 | 34.0 " |
| その他 | 2.31 " |

反応の結果、上記混合ガス中のプロピレン、プロパン、アクリル酸、酢酸などは反応しなかつたものとして計算して、アクロレイン転化率は99.0%、アクリル酸への選択率は98.0%、アクリル

酸単流収率は97.0%であつた。

実施例 11

実施例1の触媒を用い、実施例1と同様な反応装置により、340℃にて容量でそれぞれメタアクロレイン4%、空気51%、水蒸気45%の混合ガスを原料とし、空間速度2000 hr⁻¹で20反応を行つたところ、メタアクロレイン転化率70%、メタアクリル酸選択率75.5%、メタアクリル酸単流収率は52.8%であつた。

⑤特許請求の範囲

- 1 金属元素の原子比がMe:V:Cu:Cr:W=12:2~14:1~6:0~4:0~12(ただし、Cr+Wはゼロではない)よりなる触媒物質を表面積2 ml/g以下、気孔率30~65%でかつ細孔分布は50~1500ミクロンの孔径が90%以上を占める不活性担体上に担持させた触媒を用いて不飽和アルデヒドを接触気相酸化せしめて不飽和カルボン酸を製造する方法。

⑤引用文献

特 公 昭48-19296